

摘要

学校编号: **10384**

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: **19120051403075**

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学理学博士学位论文

# 电催化体系的原位拉曼光谱方法和电催化 剂活性的电化学表征方法

连小兵

指导教师 任 斌 教授(厦门大学化学系)申请学位级别 博 士 专 业 名 称 物 理 化 学论文提交日期 20013.5 论文答辩日期 2013.6学位授予单位和日期 厦 门 大 学

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 6 月

***In-situ Raman Spectroscopy and the  
Electrochemical Methods for Evaluating  
the Catalytic Activity for the  
Electrocatalytic systems***

**A Thesis Submitted for Degree  
of Ph.D of Science**

*By Xiao-Bing Lian*

*Directed by Prof. Bin Ren*

***Department of Chemistry, Xiamen University***

***June , 2013***

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确的方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

# 目录

中文摘要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
§1.1 燃料电池简介 .....	1
§1.2 燃料电池领域存在的问题和挑战 .....	2
§1.3 燃料电池反应机理研究进展 .....	4
§1.3.1 几种典型燃料电池反应的机理 .....	4
§1.3.1.1 CO 氧化反应 .....	4
§1.3.1.2 CH <sub>3</sub> OH 氧化反应 .....	6
§1.3.1.3 HCOOH 氧化反应 .....	9
§1.3.1.4 氧气还原反应 (ORR) .....	10
§1.3.2 各种研究方法和光谱联用研究方法现状 .....	13
§1.3.3 拉曼光谱简介 .....	16
§1.3.4 SERS 研究电催化体系的现状及原位研究的重要性 .....	20
§1.3.5 原位 SERS 研究的难点及解决方法 .....	21
§1.4 电催化活性研究近况 .....	23
§1.4.1 电催化活性的重要性 .....	23
§1.4.2 活性表征存在的问题和挑战 .....	24
§1.5 本论文的目的和设想 .....	26
参考文献 .....	28
第二章 实验 .....	42
§2.1 主要实验试剂 .....	42
§2.2 常用实验仪器和装置 .....	43
§2.2.1 电化学仪器和装置 .....	43
§2.2.1.1 电化学仪器 .....	43
§2.2.1.2 常规电化学电解池 .....	44
§2.2.1.3 三电极 (WE, RE, CE) .....	47
§2.2.2 共聚焦拉曼光谱系统 .....	48
§2.2.2.1 LabRam I 共焦显微拉曼光谱仪 .....	50
§2.2.2.2 UV-Vis R 1000 共聚焦显微拉曼光谱仪 .....	51
§2.2.2.3 普通拉曼光谱电解池 .....	52
§2.2.2.4 多层介质对光路质量的影响 .....	53
§2.2.3 纳米粒子合成装置和仪器 .....	54
参考文献 .....	55
第三章变温流动拉曼光谱电解池的设计 .....	56

§3.1 前言 .....	56
§3.2 密封方式介绍 .....	58
§3.3 外加热模式试验 .....	60
§3.4 内加热模式电解池.....	61
§3.4.1 电化学功能实现及验证 .....	62
§3.4.2 流动功能的实现及验证 .....	64
§3.4.3 温度功能实现及验证 .....	65
§3.4.4 光谱功能的实现及实际体系研究 .....	68
§3.5 电解池的进一步优化.....	70
§3.5.1 电化学功能改进 .....	70
§3.5.2 流动功能改进 .....	72
§3.5.3 光谱功能改进 .....	73
§3.5.3.1 电解池改进 .....	74
§3.5.3.2 SERS 基底改进.....	76
§3.5.3.3 SERS 基底增强效应的评价—增强因子的计算.....	78
§3.5.4 温度功能改进 .....	83
§3.6 本章小结及展望 .....	85
参考文献 .....	86
<b>第四章 杂质对电化学和光谱检测的影响 .....</b>	<b>92</b>
§4.1 前言 .....	92
§4.2 流动电解池除杂的优势 .....	94
§4.3 流动除杂方法的选择及验证.....	96
§4.3.1 溶液和气体的纯化 .....	96
§4.3.2 CO 除杂方法.....	99
§4.3.3 CO 和强烈析氢除杂联用 .....	101
§4.4 重新吸附的杂质来源分析 .....	105
§4.4.1 降低激光功率 .....	106
§4.4.2 散焦采谱对除杂结果的影响 .....	108
§4.4.2.1 只使用强烈析氢除杂的 SERS 结果.....	108
§4.4.2.2 CO 与强烈析氢除杂联用后的 SERS 结果.....	110
§4.4.3 聚焦模式新吸附杂质信号来源分析 .....	111
§4.5 HCOOH 反应机理研究.....	112
§4.6 本章小结.....	115
参考文献 .....	116
<b>第五章 催化剂活性表征方法 .....</b>	<b>121</b>
§5.1 前言 .....	121
§5.2 理论基础：假活性的产生和判断 .....	122
§5.2.1 催化剂活性的定义 .....	122
§5.2.2. 线性扩散的取样伏安法——大电极体系 .....	124
§5.2.3. 径向扩散的取样电流伏安法——微电极体系 .....	129
§5.2.4. 电位位移假活性来源——球形扩散 .....	133
§5.2.5. 电位位移假活性来源——线性扩散 .....	136

§5.2.6 电位位移假活性来源——扩散模式不同 .....	139
§5.2.7.扩散模式的变化原因——扩散层交叠 .....	144
§5.2.8.假活性的定量计算——RDE 技术.....	149
§5.2.9.微电极理论推广到纳米粒子（纳电极体系） .....	152
§5.2.10.粒径分布的影响和平均半径的计算 .....	153
小结: .....	158
<b>§5.3 实验验证.....</b>	<b>159</b>
§5.3.1.球形扩散模式下不同扩散层厚度的影响 .....	160
§5.3.2. RDE 扩散模式下不同扩散层厚度的影响 .....	162
§5.3.3.扩散模式变化造成斜率变化的验证: .....	163
§5.3.4.扩散层交叠实验（模拟负载 NPs 至过量） .....	165
§5.3.5 负载量对电化学响应的影响 .....	166
小结.....	168
<b>参考文献 .....</b>	<b>169</b>
<b>总结与展望 .....</b>	<b>179</b>
<b>附录.....</b>	<b>182</b>
1.球形扩散的通用电流公式 .....	182
2.稳态球形扩散的完全不可逆反应电流公式 .....	185
4.线性扩散的电流时间响应 .....	188
5.线性扩散电流公式的简化 .....	190
6. Cottrell 公式的推导和线性扩散的扩散层理论: .....	192
7.电化学技术表征活性的通用公式 .....	195
<b>作者攻读博士学位期间发表与交流论文 .....</b>	<b>198</b>
<b>致谢.....</b>	<b>199</b>

## 中文摘要

燃料电池因高能量利用率和环境友好的优点成为最有发展前途的一种能量利用方式，但催化剂活性仍然较低等问题导致燃料电池的高成本、低效率、低功率等问题阻碍了其商业化的应用。因此，提高催化剂的活性一直是燃料电池研究的重点和难点。在催化剂的设计和表征方面，也仍然存在了一些关键性的问题：如目前文献中大部分的催化剂的合成工作是黑箱式的合成方法，缺乏对反应机理透彻理解之后的理性设计；文献中新催化活性表征中存在着诸多的问题，导致文献获得的结果之间难以直接比较。

本博士论文主要针对燃料电池催化剂反应过程原位表征和催化剂活性表征标准化的两个关键问题，开展了以下三方面的工作：(1) 设计出变温流动拉曼光谱电解池，用于实际工作条件下的反应机理的研究；(2) 针对电化学和表面增强拉曼光谱（SERS）的高清洁度的要求，发展电极表面除杂方法，提高结果可靠性；(3) 从电化学基础理论出发，推导适用于纳米尺度催化剂电化学性能表征的电化学理论方法，探讨其在催化剂活性表征方面的应用，并进而建议出催化剂活性表征的标准方法。本论文旨在提高燃料电池反应机理研究和催化剂电化学活性表征的可靠性两方面推动燃料电池的发展。

1. 当前用于电催化反应机理研究的 SERS 技术多工作于常温常压和静态的条件，与实际燃料电池体系的高温、高压、高传质速率的实际工作状态差别较大，导致其获得的机理并不能很好适用于实际燃料电池体系。为解决这些问题，本论文研制出变温流动拉曼光谱电解池，在良好密封性能的保证下，实现了温度控制、高传质速率的流动功能、用于研究机理的拉曼光谱功能、原位研究的电化学功能等四项基本功能的实现和可行性验证。此外，由于电解池采用了高清洁度的玻璃、聚四氟乙烯、聚三氟乙烯，氟胶 O 圈，具有较高的清洁度，为下一步高清洁度体系研究打下良好的基础。
2. 电极表面上微量的杂质就有可能对电化学实验和 SERS 实验有着显著的影响，为解决该问题，本论文充分利用流动电解池可进行原位更换溶液和原位测量杂质性质的优势，从最基本的溶剂和气体纯化出发，发展一套电极除杂处理



的方法。通过对气体和溶液纯化及电解池彻底清洗，为在干净的基底开展研究提供了洁净的氛围，为在原位条件下电化学研究低活性催化剂和 SERS 研究弱吸附物种提供了保障。结果表明：单独使用 CO 吸附或析氢除杂的方法，皆不能有效去除催化剂表面的杂质，而只有通过 CO 吸附联合强烈析氢的方法才能得到洁净的表面基底；SERS 实验中必须注意实验方法，特别是在弱吸附体系中，聚焦检测模式将导致杂质的重新富集，必须采用散焦检测模式避免杂质富集；开展了 HCOOH 在 Au@Pt 上 SERS 研究，发现在远低于 CO 氧化电位的 0.2 V，CO 谱峰显著降低，表明 HCOOH 的氧化是通过以 CO 为活性中间物种的间接过程进行，金内核的存在有可能提高了 Au@Pt 对 HCOOH 的催化氧化活性。但是，我们尚未能获得 HCOOH 氧化反应的中间物种的信息。

3. 电催化剂的活性是表征其电化学性能的最重要标准。目前文献对催化剂活性表征的标准比较混乱、多数结果可靠性较低，不同研究组获得的催化剂的性能难以直接比对。本论文从电化学基本理论出发，通过理论计算和实验验证，发展出适用于 NPs 电极的电化学方法，进行活性表征的标准化研究，取得以下结果：针对理想体系，推导出大电极与微电极体系催化剂活性的电化学表征的基本原理，可以用电位的移动代表活性的变化，并给出电位位移与活性之间的定量关系。但是，在实际体系中，由于电极结构的复杂性和催化剂颗粒分布的不同，电极表面存在的不同的扩散模式和扩散层厚度，使得我们无法直接利用电位移动判断电化学活性。通过微电极体系和不同转速 RDE 的结果，说明了即使在电化学反应活性不变的情况下，改变扩散层厚度都会导致半波电位移动，产生假活性。我们提出了真实的催化剂活性可靠表征的实验方法。

**关键词：**变温；表面增强拉曼；电催化活性

# Abstract

Fuel cells are environmental friendly energy systems with a high energy efficiency, and expected to play important roles for the sustainable society. However, the commercialization of fuel cells is hindered by the low activity of catalysts, which leads to the high cost, inefficiency and low power density and etc. Among the many key problem of fuel cell studies, some problems in the design and characterization of electrocatalysts remain unsolved: most of reported synthetic works of electrocatalysts followed the black-box style, without much rational design that can only be achieved by a good understanding of the reaction mechanism; there remain quite some problems in the evaluation of electrocatalytic activity of the catalysts, resulting in the comparison of the result from different groups difficult.

This Ph.D. thesis aimed at solving the two key problems existing in the study of the catalysts of fuel cells, i.e., the in-situ characterization of the reaction processes and evaluation of the electrocatalytic activity and carried out the following work: (1) Design a spectroelectrochemical cell with a good control of temperature and flow to mimic the reaction condition of fuel cell systems. (2) Eliminate the impurity on the electrode surface to satisfy the high purity demand in the electrochemical and SERS studies. (3) Develop an integrated theoretical and experimental method derived from fundamental electrochemistry to characterize the electrocatalytic activities of catalysts in a standardized way.

1. The present SERS studies of the reaction mechanism of fuel cell systems were carried out under ambient temperature and pressure under static reaction condition. This condition is much different from the real working conditions of fuel cells, which requires a high temperature, high pressure and high material transport rate. To solve this problem, we designed and fabricated an in situ spectroelectrochemical cell with a temperature and flow control to mimic the reaction condition of fuel cell systems. The cell has been successfully used to obtain reliable electrochemical and Raman responses under more realistic reaction conditions of fuel cell systems. The cell was made of glass, TEFLON, Kel-F and Fluo O-ring, which can be easily cleaned to meet the requirement of the future study of high-purity system.
2. The trace amount of impurities on the surface may significantly change the electrochemical and Raman response. To solve this problem, we made full use of the advantages of the flow system that can in situ change solution and perform the in situ measurement and developed a method to effectively obtain a clean electrode surface. By purifying the electrolyte and gas first, and thoroughly cleaning the spectroelectrochemical cell, we produced an ultra clean platform to obtain clean substrates for in situ electrochemical study of catalysts of low catalytic activity and in situ SERS study of weakly adsorbed species. The SERS result indicates that CO adsorption or H<sub>2</sub> evolution alone was not able to completely remove the all

impurities from the electrode, but a combination of the both could do. However, the impurities can be further enriched on the electrode if the laser is tightly focused on the electrode even after the surface was thoroughly cleaned. A defocusing method was proposed for detection of the weakly adsorbed species. Electro-oxidation of HCOOH on Au@Pt electrode was used as a model system, and the result indicates that CO may be an active intermediate species on Pt surface under the interaction of the Au core. Further optimization is to be made to detect other intermediate species.

3. The electrocatalytic activity is the most important properties of an electrocatalyst. At present, there is no consensus on the standard to be used for the evaluation of the catalyst, which results in the doubt of the reliability of some reported results and the difficulty to compare the results from different research groups. We developed an integrated electrochemical theoretical and experimental method to evaluate the electrocatalytic activity of catalysts (made of nanoparticles supported on a solid substrate) in a standardized way, stemmed from the fundamental electrochemistry. Using an ideal model system, we rationalized the basic theory to evaluate the catalytic activity of large electrodes and microelectrodes, where we can safely use the potential to evaluate the electrocatalytic activity. We proposed a quantitative relationship between the potential and the activity. However, in real nanoparticles systems, the immediate use of potential to evaluate the catalytic activity of catalyst is not possible due to the complexity of the electrode structure and the different distribution of catalytic particles on the surface, which results in a different diffusion mode and different thickness of diffusion layers. We further demonstrated, with microelectrode with different sizes and separations and rotation disk electrode at different rotation rates, that the false improved catalytic activity will be produced for a same catalyst. The main reason is simply due to the change of thickness of diffusion layer, which leads to a shift of potential. Based on these results, we proposed a method to reliably evaluate the catalytic activity of catalysts.

Keywords: Elevated temperature; surface-enhanced Raman; electrocatalytic activity.

## 第一章 绪论

### §1.1 燃料电池简介

燃料电池是一种可直接、连续地把燃料的化学能转化为电能的发电装置，与火力发电相比，关键的区别是能量转变为直接方式，不需要转变为热能进行发电，能量转化率不受卡诺循环的限制，理论转化率可达到 100%。在解决资源合理利用和环境污染治理这两大困扰国民经济可持续发展的大问题方面具有重要价值，广受世界各国政府和科学界重视<sup>[1-4]</sup>。

燃料电池具有以下几个优点：

1. 高效率。燃料电池的能量利用率理论上可达 100%。高温燃料电池如熔融碳酸盐电池可超过 60%，磷酸燃料电池接近 46%，这样的效率比其他发电方式都高。而且，此高效率与规模无关，可以在保持高效率的前提下改变发电总功率，满足电网不同时间的需要。燃料电池放置在用户附近，可以缩短传输路程，大大降低传输费用及损失。
2. 可靠性。燃料电池机械移动部件极少，几乎不出现内燃机或者涡轮机等机械故障导致的恶性事件，而且运行过程基本不产生噪音。
3. 环境友好。燃料电池发电过程中不产生粉尘、硫氧化物、氮氧化物及废水废渣，温室气体 CO<sub>2</sub> 排放量也极低，水用量也少，噪音低，占地少，具有极强生命力和长远发展潜力。
4. 良好操作性能。动态操作性能包括对负荷的响应性、发电参数的可调性、突发性停电的快速响应能力、线电压分布及质量控制。
5. 发展潜力。燃料电池的理论能量利用率可达 100%，而其他发电技术如汽轮机、内燃机等，受到卡诺循环的限制，提高效率价格高昂，而且污染严重，化石能源即将耗尽，发展前景较差。

当然，燃料电池也存在着诸多问题，如成本高，寿命低稳定性差，技术不够成熟，缺乏完善的燃料供应体系等，主要作为电网的有效补充，距离真正的市场化较远，但随着以上问题的解决，例如催化剂活性的提高以降低成本，催化剂稳

定性提高，各种管理系统的成熟应用，氢的储存、运输等问题的解决，燃料电池有望成为下一代氢能源的最佳应用平台。

燃料电池的工作原理都是一致的，燃料气在阳极催化剂的作用下发生氧化反应，生成阳离子并给出自由电子；氧化物（通常为  $O_2$  或者空气）在阴极催化剂作用下发生还原反应，得到电子并产生阴离子。阳极产生的阳离子或者阴极产生的阴离子通过电解质传输到对应的另一个电极上，生成反应产物；电子通过外电路由阳极运动到阴极，外部负载获得燃料电池提供的电能。依电解质不同可以分为：碱性燃料电池（Alkaline Fuel Cells, AFC）、质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane fuel Cells, PEMFC)、磷酸燃料电池( Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)、固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)和熔融碳酸盐燃料电池（Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC）。下图为典型的燃料电池基本单元：

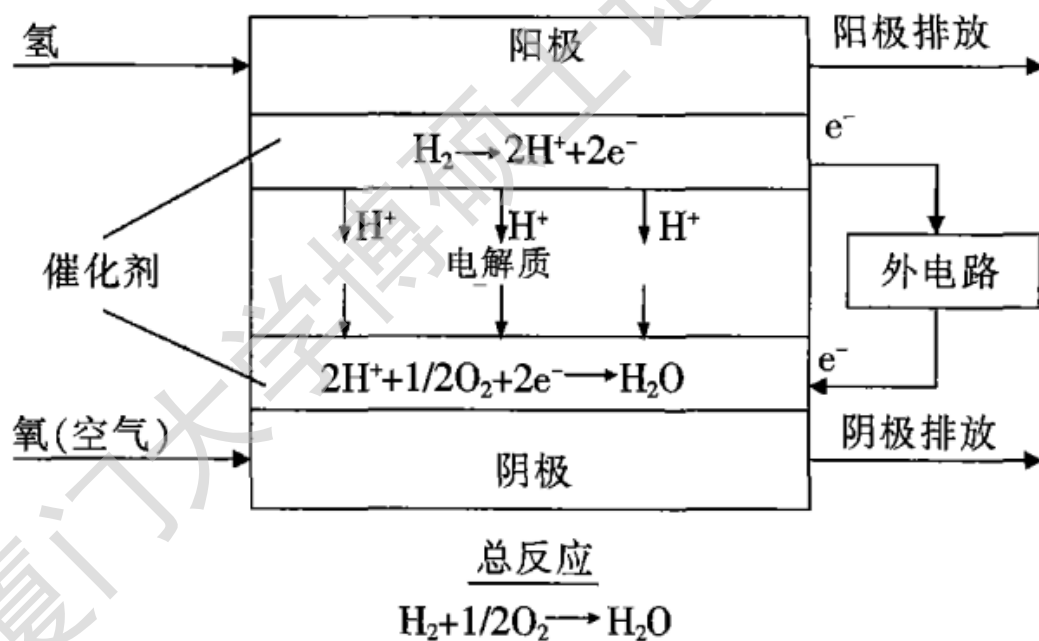


图 1.1 燃料电池基本单元组成示意图<sup>[5]</sup>。

Fig. 1.1 The schematic diagram of fuel cell.

## §1.2 燃料电池领域存在的问题和挑战

燃料电池虽然具有诸多优点，但商业化仍面临着各种挑战，核心问题是成本过高、功率密度低以及稳定性不足：

1. 成本高：燃料电池所用材料价格高昂，Nafion 膜、负载碳、高聚石墨流场双极板、催化剂 Pt 等价格都非常高。燃料电池系统高成本组成中，Nafion 膜、负载碳、高聚石墨流场双极板等材料，通过实现规模化生产可有效降低其成本。但催化剂 Pt 储量有限、回收困难，提高 Pt 利用率以降低 Pt 担载量、开发非 Pt 催化剂是降低成本的主要途径<sup>[3,6-10]</sup>。
2. 催化剂中毒：原料或反应中间物种的 CO 和 SO<sub>2</sub> 等强吸附物质导致催化剂中毒失活。提供 Pt 催化剂抗 CO 性能是亟待解决的问题之一<sup>[7,10-17]</sup>。
3. 催化剂稳定性低：阴极催化剂的电极电位一般高达 0.9 V，载体 C 易腐蚀坍塌，长时间运行时即使高稳定性的 Pt 催化剂亦容易被氧化腐蚀。已发现在 Pt 催化剂中掺杂少量 Au<sup>[4]</sup>有利于提高 Pt 稳定性。
4. 水管理难度高：电极反应需要三相界面，制备 MEA 时应考虑材料的亲疏水性以提高电池运行效率，电池反应中产生大量水易阻塞反应位点，严重时甚至阻断传质通道导致电池水淹，降低电极催化性能<sup>[15-17]</sup>。
5. 膜对温度<sup>[18]</sup>、湿度敏感：由于现有电池的能量利用率仅 50% 甚至更低，其余能量以热方式排出，长时间运行温度升高，因此热管理也非常重要。

如上所示，燃料电池商业化困难重重，PEMFC 的核心是组装膜电极（Membrane electrode assembly, MEA），即阴阳极催化剂层，决定了 MEA 乃至整个燃料电池系统的性能。电催化剂必须满足一下要求：1. 无论阳极氧化（H<sub>2</sub> 或 CH<sub>3</sub>OH）还是阴极还原（ORR）必须具有大电流，即具有高活性；2. 具有高稳定性；3. 高导电性；4. 制备成本低；5. 可大规模生产。

综上所述，扣除未能商业化生产导致的高成本材料因素后，燃料电池商业化最大的阻碍是催化剂的活性及稳定性低。以下为催化剂活性低导致的问题<sup>[3,6,19-21]</sup>：

1. 电流密度低，需要的贵金属 Pt 用量增大，成本提高；
2. 交换电流密度低，意味着极化过电位高，电池电流和电压都较小，功率密度低；
3. 燃料电池能量利用率为实际电压/理论电压，过电位高，意味着能量利用率低。

其中, 氢气氧化反应( HOR ) 的交换电流密度为  $1 \text{ mA/cm}^2$ , 而氧气还原反应( ORR )的交换电流密度为  $10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ , 两者相差上千倍。燃料电池阴极( ORR )消耗了主要的贵金属 Pt 用量, 并产生大部分活化过电位, 提高 ORR 催化剂活性与稳定性对提高燃料电池性能、功率等起决定作用, 是所有燃料电池的核心课题。当然, 除了 HOR, 其它阳极反应(例如 PEMFC 的替代品 DMFC) 的活化过电位也不可忽略, 提高其电催化活性也有非常重要的作用。

因此, 目前国际上针对 ORR 催化剂的研究异常活跃, 一般可分两类: ORR 催化反应机理研究和 ORR 催化剂设计。

### §1.3 燃料电池反应机理研究进展

#### §1.3.1 几种典型燃料电池反应的机理

反应机理是化学反应的核心, 其最慢的反应基元决定了化学反应速度(速度决定步骤 rds), 催化剂的主要原理就是通过降低 rds 的活化能以提高化学反应速率。因此, 如果能够确认化学反应机理, 得到确定的速度决定步骤, 通过设计电催化剂的大小、晶面、结构等, 调整电子结构, 降低活化能, 可有效地提高催化反应速度, 解决燃料电池面临的功率密度太低、过电位过高等主要问题。

然而, 大部分化学反应都不是简单反应, 而是由一系列连串反应和平行反应组成, 反应机理较复杂, 且与实验条件密切相关, 得到确切的反应机理非常困难。以下简单介绍几个典型燃料电池反应的机理。

##### §1.3.1.1 CO 氧化反应

在 PEMFC 中, CO 作为毒性中间物存在, 占据大部分 Pt 位点, 阻碍  $\text{H}_2$  或  $\text{CH}_3\text{OH}$  的反应, 研究 CO 在 Pt 上的吸附和氧化对燃料电池的发展具有重要的意义。而且, CO 结构相对简单, 反应历程也比其它 C1 分子简单, 进行理论计算难度较低。

1990 年 Arial 等<sup>[22]</sup>通过 Hückel 理论计算研究单晶上 CO 的吸附和氧化，通过设计  $\text{CO}_{\text{ad}}$  和  $\text{H}_{\text{ad}}$  的吸附总量及其间距，模拟实际反应过程，并通过改变金属键能量模拟施加电位。1995 年 Anderson 等<sup>[23-27]</sup>通过实验和理论研究发现 CO 氧化需要的活性物种为某些  $\text{OH}_{\text{ad}}$ ，

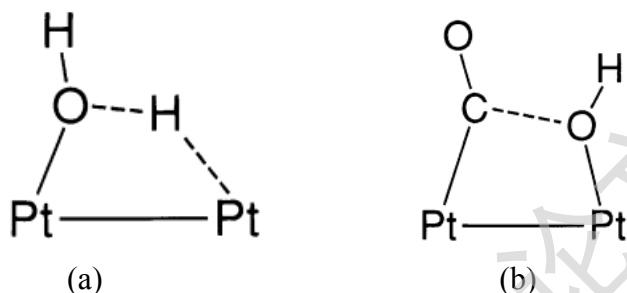
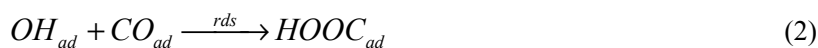


图 1.2 Pt 上水的解离过渡态(a)和 CO 氧化过渡态(b)

Fig.1.2 Orientation of  $\text{H}_2\text{O}$  at the transition states for OH bond scission(a) and transition state structure for CO oxidation by  $\text{HO}_{\text{ad}}$ .

其中， $\text{HOOC}_{\text{ad}}$  作为中间物种至今都没有得到验证，但  $\text{CH}_3\text{OH}$  氧化过程中有  $\text{HOOC}_{\text{ad}}$  存在，可以从侧面佐证 CO 氧化中间物种可能也是  $\text{HOOC}_{\text{ad}}$ 。

CO 氧化过程中，(2) 为 rds，反应的整体反应速度为

$$v_{\text{ox}} = k(E)\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{OH}}$$

其中  $k(E)$  与电位相关， $\theta_{\text{CO}}$  和  $\theta_{\text{OH}}$  分别为 CO 和 OH 的表面覆盖度。

CO 作为毒性中间体，提高 CO 氧化速率去除 CO 以获得洁净的电极表面用于甲醇的催化具有重要意义。提高吸附 CO 氧化速度的方法有提高活性系数  $k(E)$  和  $\text{OH}_{\text{ad}}$  覆盖度  $\theta_{\text{OH}}$  两个方向。在实际应用过程中，由于催化剂目标是提高  $\text{CH}_3\text{OH}$  等催化活性，提高  $k(E)$  意义不大，研究主要集中在如何提高  $\theta_{\text{OH}}$  上。Pt 解离出  $\text{OH}_{\text{ad}}$  的电位在 0.8 V 左右，去除毒性中间物  $\text{CO}_{\text{ad}}$  的过电位太高，导致燃料电池的电压偏低，能量利用率下降。

为了获得高覆盖度的  $\text{OH}_{\text{ad}}$ ，研究者们<sup>[28-39]</sup>采用多元催化剂，例如 PtRu、PtSn



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库